Über die Einführung der Azid-Gruppe in Komplexsalze

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
PHILIPPS-UNIVERSITÄT ZU MARBURG

VORGELEGT VON

ERNST SCHWINN
AUS ESSEN-WERDEN

MARBURG 1937
Druckerei: Reinhold Baist, Frankfurt a. M.

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am: 16. 8. 1935.

Berichterstatter: Professor Dr. W. Strecker.

Mitberichterstatter: Professor Meerwein.

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 1935.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

Dekanat: Professor Dr. phil. Dr.-Ing. Wachtsmuth.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554427_0132

Theoretischer Teil.

Die Untersuchungen der Salze der Stickstoffwasserstoffsäure, die von Curtius und Rissom[1]) durchgeführt wurden, beschränkten sich in der ersten Zeit nach ihrer Entdeckung hauptsächlich auf die Darstellungsmethoden, explosiven Eigenschaften und die sonstigen physikalischen Konstanten. Schon dabei zeigte sich, daß die Azide in vieler Beziehung den Chloriden ähneln, so daß man in späterer Zeit den Azidrest unter die „Pseudohalogene" eingereiht hat. Nicht nur bei einfachen Chloriden ließ sich ein Chloratom durch die Azidgruppe ersetzen, sondern auch bei Halogenosalzen war dieser Ersatz möglich. Auch in anderen komplexen Salzen, in denen Ammoniak, Pyridin und Äthylendiamin als Komponenten des Komplexes auftraten, konnte die Azidgruppe ein Chloratom ersetzen, und von Curtius und Rissom[2]), E. Oliveri-Mandalà und G. Comella[3]), L. M. Dennis und H. Isham[4]) sind bei verschiedenen Metallen schon pyridin- und ammoniakhaltige Metallazide dargestellt worden. Eine systematische Substitution von Chlor in Komplexsalzen des Kobalts ist zuerst von W. Strecker und H. Oxenius[5]) in Angriff genommen worden. Dabei hat sich gezeigt, daß es nicht nur möglich ist, die ionogen gebundenen Chloratome gegen den Azidrest einzutauschen, sondern daß es auch gelingt, gleiche Substitution innerhalb des Komplexes zu erreichen.

Um festzustellen, ob auch bei anderen Metallen, die nicht im gleichen Maße wie das Kobalt zur Komplexbildung befähigt sind, Verbindungen analoger Art existenzfähig seien, haben wir eine größere Reihe von Elementen aus den verschiedenen Gruppen des periodischen Systems auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Komplexsalzen, in denen an Stelle von Chlor die Azidgruppe enthalten ist, geprüft.

---

[1]) J. pr. Chem. II 58, (1898), 261—309.
[2]) J. pr. Chem. II 58, (1898), 294.
[3]) Gazz. chim. ital. I 52, (1921—1922), 112—115.
[4]) Journ. Am. chem. Soc. I 29, (1907), 19—22, Chem. Zentralbl. 1907, I 1, 930—931.
[5]) Z. anorg. Chem. 218, (1934), 151—160.

So wurde zunächst beim Silber versucht, in dem Diamminsilbersulfat die Sulfatgruppe durch zwei Azidreste zu ersetzen. Trotz aller Bemühungen führten die Versuche nicht zum Ziel, denn beim Eindunsten des Filtrates, das nach der Umsetzung von Diammin-silbersulfat und Bariumazid resultierte, entwich schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak, so daß lediglich Silberazid zurückblieb. Auch beim Versuch, durch Lösen von Silberazid in konzentriertem Ammoniak zu einem Amminazid zu kommen, entstand bei unseren Versuchen ebensowenig ein Amminazid wie bei früheren Versuchen, die von L. M. Dennis und H. Isham[6]) ausgeführt worden waren.

Ganz analog verhielt sich das Thallium. Auch hier löste sich zwar das Thalliumazid in konzentriertem Ammoniak auf, was auf die Bildung eines Amminkomplexes hindeutet, aber die Isolierung des in der Lösung befindlichen Salzes ist nicht durchführbar, da auch hier trotz aller Vorsichtsmaßregeln Ammoniak abgespaltet wird, so daß das Thalliumazid unverändert zurückgewonnen wird. Allerdings hat das Thallium im Gegensatz zum Silber wenig Neigung zur Bildung von Amminkomplexen, denn weder beim Chlorid des einwertigen, noch beim Chlorid des dreiwertigen Thalliums sind beständige Amminsalze bekannt, während komplexe Thalliumpyridinchloride vom dreiwertigen Thallium dargestellt worden sind.

Beim Kupfer entstand aus dem Tetrammin-kupfersulfat durch Umsetzen mit Bariumazid oder durch Fällung mit Natriumazid ein komplexes Salz, das der Formel $[Cu(NH_3)_2]N_6$ entsprach. Es findet hier also bei höheren Temperaturen eine teilweise Abspaltung des Ammoniaks statt, die mit einer Farbänderung der Lösung einhergeht. Die Abspaltung des Ammoniaks läßt sich verhindern, wenn in einer Ammoniakatmosphäre eingedunstet wird, oder wenn die Temperatur durch Verwendung von flüssigem Ammoniak bei der Erzeugung des Komplexsalzes möglichst niedrig gehalten wird. Sowohl beim Ueberschichten des Kupferazids wie des Diamminazids mit flüssigem Ammoniak und darauffolgendem Abdunsten des überschüssigen Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur hinterblieb das Tetramminazid. Die Amminsalze stehen hinsichtlich ihrer explosiven Eigenschaften den einfachen Aziden nicht nach. Sie färben sich bei langsamem und vorsichtigem Erhitzen allmählich dunkel und detonieren dann mit äußerster Heftigkeit, so daß vielleicht an-

---

[6]) Journ. Am. chem. Soc. I 29, (1907), 22.

genommen werden darf, daß aus dem Amminazid zunächst das Kupferazid unter Verlust des Ammoniaks entsteht.

Das Komplexsalz, in dem an Stelle von Ammoniak Pyridinreste getreten sind, zeigt ein ganz ähnliches Verhalten. Wird das Tetrapyridin-kupfersulfat mit Natriumazidlösung umgesetzt, so entsteht ein Azid, das zwei Pyridinreste enthält. Hier ist der Rückgang des Pyridingehaltes von 4 Molekülen Pyridin auf 2 Moleküle auf keine Weise zu verhindern, und auch die Auflösung von Kupferazid in Pyridin führt nicht zu einem pyridinreicheren Produkt.

Desgleichen scheint es auch nicht möglich zu sein, mehr als 2 Moleküle Aethylendiamin in das komplexe Azid hineinzubringen, denn sowohl bei der Umsetzung eines komplexen Sulfates mit 3 Molekülen Aethylendiamin als auch bei der Auflösung von Kupferazid in überschüssigem Aethylendiamin wurde stets ein Azid mit 2 Molekülen Aethylendiamin im Komplex erhalten.

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Komplexsalzen, aus denen beim Eindunsten das Ammoniak entwich, scheinen die komplexen Zinkazide, die nach der Umsetzung mit einem geeigneten Azid in der Lösung vorhanden sein mußten, Stickstoffwasserstoffsäure zu verlieren, da bei mehreren Versuchen stets azidfreie Produkte erhalten wurden. Es scheint daher die von L. M. Dennis und H. Isham[7]) angegebene Methode der Ausfällung des Diammin-zinkazids aus methylalkoholischer Lösung von Zinkazid mit gasförmigem Ammoniak die einzige Möglichkeit zur Gewinnung von solchen Verbindungen zu sein. Anders ist es bei den Komplexsalzen mit organischen Komponenten, denn das Salz Dipyridin-zinkazid entsteht glatt durch Fällung von Dipyridin-zinkchlorid mit Natriumazid in siedendheißer wässeriger Lösung. L. M. Dennis und H. Isham[8]) haben das gleiche Salz durch Umsatz von Zinkazid mit Pyridin erhalten. Vom Aethylendiamin wurden sogar 3 Moleküle in den Komplex übernommen, wenn man das Salz Triäthylendiamin-zinkchlorid mit Silberazid umsetzt.

Das Cadmiumazid vermag von den 4 Molekülen Ammoniak, die das Sulfat einlagert, nur 2 festzuhalten, denn aus dem Tetrammincadmiumsulfat entsteht bei der Umsetzung mit Bariumazid ein Diamminazid, obwohl die Umsetzung in stark ammoniakhaltiger Lösung durchgeführt wurde. Demgemäß werden auch nur 2 Ammoniakmoleküle eingelagert, wenn das Cadmiumazid in überschüssigem Ammoniak gelöst wird.

---

[7]) Journ. Am. chem. Soc. I 29, (1907), 20.
[8]) Journ. Am. chem. Soc. I 29, (1907), 21.

Das gleiche Verhalten zeigt es gegen die organischen Komponenten, von denen es jeweils ebenfalls 2 festhält oder aufnimmt.

Ganz anders verhält sich das Quecksilber. Aus einer Sublimatlösung fällt nämlich Ammoniak die Quecksilberamidoverbindung $Hg(NH_2)Cl$, das sogenannte weiße unschmelzbare Präcipitat, das sich in Ammoniumchlorid auflöst und beim Eindunsten das $Hg(NH_3)_2Cl_2$, das schmelzbare Präcipitat, ergibt. Das Quecksilberazid ist selbst in einem großen Ueberschuß von konzentriertem Ammoniak schwerlöslich. Zugabe von Ammoniumazid bewirkt sofortige Auflösung. Beim Erwärmen dieser Lösungen kristallisiert ein gelbes, sehr explosives Salz. Nach der Analyse enthält dieses Salz 2 Atome Quecksilber und 4 Atome Stickstoff, von denen 3 zu einer Azidgruppe gehören, da das Salz mit Schwefelsäure Stickstoffwasserstoffsäure abspaltet. Nimmt man an, daß bei der Reaktion zwischen Quecksilberazid und Ammoniak zunächst eine Azidgruppe unter Abspaltung der Stickstoffwasserstoffsäure gegen die Aminogruppe ausgetauscht wird, und daß dann zwischen 2 Molekülen des so entstandenen Aminoazids Abspaltung von Ammoniumazid stattfindet, so läßt sich die gefundene Formel vielleicht durch die Konfiguration

$$Hg{=}N{-}Hg{-}N_3$$

darstellen. Die Verbindung wäre dann analog zusammengesetzt wie das von E. O. Franklin[9]) erhaltene Ammon-basische Mercurijodid und das Ammon-basische Mercuribromid, für die die Formeln

$$Hg{=}N{-}Hg{-}J$$
$$\text{und } Hg{=}N{-}Hg{-}Br$$

angenommen werden und ließ es sich durch Ersatz des Halogens durch die Azidgruppe von ihnen ableiten.

Bei der Behandlung des Quecksilberazids mit Pyridin erfolgt kein Austausch der Azidgruppe, sondern Einlagerung unter Bildung einer Verbindung von der Formel $[Hg(C_5H_5N)]N_6$.

Bei den komplexen Aziden des Chroms schied das einfache Chromazid als Ausgangsmaterial völlig aus, da das dem Chromchlorid entsprechende Azid[10]) zu wenig beständig ist, genau so wie auch bei den früher bearbeiteten komplexen Aziden des Kobalts das einfache Kobaltazid nicht als Ausgangsmaterial dienen konnte. Man mußte vielmehr hier wie dort von den fertigen Komplexsalzen aus-

[9]) Z. anorg. u. allg. Chem. 46, 21—24.
[10]) E. Oliveri-Mandalà u. G. Comella, Gazz. chim. ital., I 52, (1921—1922), 114.

gehen und durch Substitution der Sulfatgruppe oder des Chlors die Azidverbindung zu erhalten versuchen.

So konnte aus dem Hexamin-chromisulfat oder -chlorid durch Umsatz mit Bariumazid oder Silberazid das Hexamin-chromiazid gewonnen werden. Desgleichen entstanden aus dem Chloro-pentammin-chromisulfat oder -chlorid die entsprechenden Azide. Die Reindarstellung der Azide dieser Salze bietet hier besondere Schwierigkeiten, da sie leicht hydrolytisch gespalten werden und Stickstoffwasserstoffsäure verlieren. Auch beim Liegen an der Luft geben sie, wie an der dabei eintretenden Verfärbung zu sehen ist, Stickstoffwasserstoffsäure ab.

Versuche in Salzen dieser Art, die Azidgruppe mit n i c h t i o n o g e r Bindung in den Komplex einzuführen, ließen sich leider nicht durchführen. Karbonatosalze, die beim Kobalt diesen Effekt zu erreichen gestatten, sind in der Reihe des Chroms nicht bekannt. Oxalatosalze und Aquosalze, bei denen der Ersatz versucht wurde, bleiben beim Aufdestillieren von Stickstoffwasserstoffsäure unverändert.

Pyridinsalze sind bereits von anderer Seite[11]) dargestellt worden. Das Triäthylendiamin-chromichlorid wurde mit Silberazid umgesetzt und liefert ein gelbes amorphes Pulver, das bei der Analyse keine übereinstimmenden Werte gab, was wohl dadurch zu erklären ist, daß das Salz infolge ständiger Abgabe von Stickstoffwasserstoffsäure seine Zusammensetzung ändert.

Aus den Komplexen von Silber, Kupfer, Zink und Cadmium mit Ammoniak und organischen Basen gingen, wenn die Sulfate oder Chloride in die Azide überführt wurden, in der Regel 2 Moleküle Ammoniak oder 2 Moleküle der organischen Basen verloren. Dieser Verlust konnte durch nachträgliches Behandeln mit Ammoniak oder organischen Basen meist nicht ergänzt werden, so daß, abgesehen von den Kupferverbindungen, stets Verbindungen mit 2 Basenmolekülen erhalten wurden. Beim Nickel erfolgt bei der Umsetzung der Sulfate oder Chloride dieser Verlust in gleicher Weise. Durch Auflösen der basenärmeren Verbindungen in konzentriertem Ammoniak, Pyridin und Äthylendiamin werden bis zu 4 Molekülen Ammoniak und Pyridin aufgenommen, so daß hier die Verbindungen

$$[Ni(NH_3)_6]N_6$$

und $$[Ni(C_5H_5N)_6]N_6$$

erhalten wurden. Zu den gleichen Produkten gelangt man durch

[11]) E. Oliveri-Mandalà u. G. Comella, Gazz. chim. ital. I 52, (1921—1922), 113.

Auflösen des Metallazids in konzentriertem Ammoniak, Pyridin und Äthylendiamin.

Sehr beständig sind diese Verbindungen nicht. Sie geben beim Liegen an der Luft Ammoniak bzw. Pyridin ab und gehen in die Verbindungen mit 2 Molekülen Ammoniak oder Pyridin über.

Versuche über die explosiven Eigenschaften der Azide ließen erkennen, daß in erster Linie die Explosivkraft des Azids abhängig ist von dem dem Komplex zugrunde liegenden Metallazid. Die komplexen Amminverbindungen sind weniger stoß- und schlagempfindlich, beim Erhitzen aber detonieren sie ebenso heftig wie die Metallazide. Diese Erscheinung erklärt sich aus der Beobachtung, daß die Amminverbindung beim Erhitzen zunächst Ammoniak abspaltet und in das Azid übergeht, das dann detoniert. Die Salze, die Pyridin im Komplex enthalten, explodieren beim raschen Erhitzen mit wesentlich geringerer Heftigkeit, da hier die Pyridinmoleküle wahrscheinlich die Empfindlichkeit stark herabsetzen. Ebenso ist die Stoß- und Schlagempfindlichkeit stark gemindert. Beim langsamen Erhitzen geben diese Verbindungen das Pyridin unter Verfärbung ab. Es hinterbleiben jetzt die einfachen Azide mit ihrer früheren Explosivkraft. Eine Ausnahme von diesem Verhalten machen die komplexen Azide mit Äthylendiamin. Beim Erhitzen schmelzen diese Verbindungen nämlich zuerst, färben sich dann dunkel und verpuffen.

Auch in wäßriger Lösung zeigen die Äthylendiaminderivate ein abweichendes Verhalten. Sie sind, abgesehen von den Chromverbindungen, die besonders leicht hydrolysiert werden, beim Erwärmen ihrer Lösungen beständig, während die Ammin- und Pyridinderivate Stickstoffwasserstoffsäure, Ammoniak und Pyridin abspalten.

Die vorstehenden Versuche haben gezeigt, daß der Ersatz von Halogen durch die Azidgruppe in nahezu allen untersuchten Fällen möglich ist.

Die Azide wurden erhalten entweder aus komplexen Sulfaten oder Chloriden durch Austausch der Sulfat- oder Chloridgruppe gegen Azid oder durch Aufbau des komplexen Azids aus den Metallaziden und den Komplexbildnern Ammoniak, Pyridin und Äthylendiamin.

So entstanden beim Kupfer:

$[Cu(NH_3)_2]N_6$	Diammin-kupferazid
$[Cu(NH_3)_4]N_6$	Tetrammin-kupferazid
$[Cu(C_2H_4(NH_2)_2)_2]N_6$	Diäthylendiamin-kupferazid
$[Cu(C_5H_5N)_2]N_6$	Dipyridin-kupferazid

beim Zink:

$[Zn(C_2H_4(NH_2)_2)_3]N_6$	Triäthylendiamin-zinkazid
$[Zn(C_5H_5N)_2]N_6$	Dipyridin-zinkazid

beim Cadmium:

$[Cd(NH_3)_2]N_6$	Diammin-cadmiumazid
$[Cd(C_2H_4(NH_2)_2)_2]N_6$	Diäthylendiamin-cadmiumazid
$[Cd(C_5H_5N)_2]N_6$	Dipyridin-cadmiumazid

beim Quecksilber:

Hg_2N_4	Ammon-basisches Mercuriazid
$[Hg(C_5H_5N)]N_6$	Pyridin-quecksilberazid

beim Chrom:

$[Cr(NH_3)_6]N_9$	Hexammin-chromiazid
$[Cr(Cl(NH_3)_5]N_6$	Chloro-pentammin-chromiazid

beim Nickel:

$[Ni(NH_3)_2]N_6$	Diammin-nickelazid
$[Ni(NH_3)_6]N_6$	Hexammin-nickelazid
$[Ni(C_2H_4(NH_2)_2)_3]N_6$	Triäthylendiamin-nickelazid
$[Ni(C_5H_5N)_2]N_6$	Dipyridin-nickelazid
$[Ni(C_5H_5N)_6]N_6$	Hexapyridin-nickelazid

Praktischer Teil.

A. Allgemeine Darstellungsmethoden.

Die Darstellung der komplexen Azide des Silbers, Thalliums, Zinks, Cadmiums, Quecksilbers, Chroms und Nickels wurde je nach der Explosionsfähigkeit der Metallazide mit wechselnden kleinen Mengen der Ausgangsmaterialien durchgeführt. Zur Darstellung der komplexen Azide dienten im wesentlichen folgende Methoden:

I. Ersatz von Sulfat durch Azid mittels Bariumazid.

2—3 Gramm des komplexen Sulfates wurden in einer kleinen Menge kalten Wassers gelöst. Zu der Lösung gab man zunächst eine zur völligen Umsetzung unzureichende Menge einer 10 % igen Bariumazidlösung. Von der unvollständig gefällten Lösung wurden jetzt Proben (— 1 ccm —) herausgenommen, auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und in aliquoten Teilen die zur vollständigen Fällung erforderliche Bariumazidmenge durch tropfenweise Zugabe von verdünnter Bariumazidlösung ermittelt. Die nach diesen Versuchen auf die gesamte Lösung errechnete Menge Bariumazid wurde dann zur unvollständig gefällten Sulfatlösung zugegeben. So konnte man einen völligen Umsatz des Sulfats erreichen, ohne überschüssiges Bariumazid in die Lösung einzubringen, was bei stark gefärbten Lösungen der Sulfate durch eine einmalige Fällung nicht zu erreichen war.

Nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfats engt man die Lösung an der freien Luft oder im Vakuumexsiccator ein, und zwar je nach der Zusammensetzung des Komplexsalzes entweder über Kaliumhydroxyd oder konzentrierter Schwefelsäure. Die erhaltene Kristallmasse wird, wenn erforderlich, aus verdunstender Lösung so lange umkristallisiert, bis sie unter dem Mikroskop einheitlich und analysenrein ist. Beim Umkristallisieren können auch konzentriertes Ammoniak und Pyridin als Lösungsmittel dienen, wenn die ursprüngliche Substanz durch Aufnahme von Pyridin oder Ammoniak nicht verändert wird, wie das zum Beispiel beim Nickel der Fall ist.

II. Umsetzung der komplexen Chloride mit Silberazid.

Die Einführung des Azidrestes in komplexe Verbindungen konnte auch über die komplexen Chloride geschehen. Auf Grund der etwas größeren Löslichkeit des Silberazids gegenüber dem Silberchlorid wurde das ionogen gebundene Chlor gegen den Azidrest des Silberazids ausgetauscht.

Man verfuhr bei dieser Umsetzung folgendermaßen:

Eine Substanzmenge, die je nach der Art des zu erwartenden Komplexsalzes zwischen 1—5 Gramm schwankte, wurde in wenig Wasser in einer Schüttelflasche gelöst und mit einem Überschuß von frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Silberazid in der Schüttelmaschine 3—4 Stunden geschüttelt. Man läßt absitzen, filtriert und dunstet eine kleine Probe des Filtrates ein, um festzustellen, ob sich das komplexe Chlorid mit Silberazid umgesetzt hat. Fällt die Probe positiv aus, dann engt man das ganze Filtrat im Vakuum über Kaliumhydroxyd oder konzentrierte Schwefelsäure ein.

Werden komplexe Ammine mit Silberazid umgesetzt, dann tritt bei der Bildung des komplexen Azids in fast allen Fällen eine Abspaltung von Ammoniak ein. Dieses abgespaltene Ammoniak löst einen Teil des für die Umsetzung angewandten Silberazids oder des bei der Umsetzung entstandenen Silberchlorids zu Amminsalzen, die beim Einengen der Reaktionslösungen teils mitkristallisieren, teils unter Rückbildung von Silberazid zerfallen. Das komplexe Azid, das dadurch mit Silberazid oder Silberchlorid verunreinigt wird, reinigt man durch Auflösen in einer kleinen Menge kalten Wassers, wobei Silberazid bzw. Silberchlorid ungelöst bleiben.

In anderen Fällen wurde Silberazid oder Silberchlorid durch das lange Schütteln so fein in der Reaktionslösung verteilt, daß es sich nicht absetzte und auch durch Filtration nicht entfernt werden konnte. Da man das Silberazid und Silberchlorid wegen der großen Zersetzlichkeit der komplexen Azide nicht durch Erwärmen koagulieren durfte, dunstete man die Reaktionslösung im Vakuumexsiccator zunächst ein, und reinigte den Rückstand wieder durch Auflösen in wenig Wasser.

III. Einführung der Azidgruppe mittels Natriumazidlösung.

Diese Methode wurde angewandt, wenn es sich um ein in Wasser schwerlösliches Azid handelte. In diesem Falle wurde zunächst eine kleine Probe (0,1 g) eines komplexen Sulfats oder Chlorids in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Natriumazidlösung versetzt. Das erhaltene Umsetzungsprodukt wurde sorgfältig getrocknet und dann auf seine explosiven Eigenschaften untersucht. Erwies sich das Salz als nicht zu explosiv, dann wurde die Umsetzung in einem größeren Ansatz durchgeführt.

3—5 Gramm der Ausgangssubstanz wurden in der zwanzigfachen Menge kalten Wassers gelöst. Zu der Lösung setzte man dann unter kräftigem Umschütteln tropfenweise eine 10 % ige Natriumazidlösung zu. Sofort fiel ein dicker voluminöser Niederschlag aus. Der filtrierte Niederschlag wurde vom Filter mit kaltem Wasser in einen Erlenmeyerkolben gespült und dann mehrere Male mit Wasser kräftig durchgeschüttelt, dekantiert und filtriert. Durch diese Behandlung wird das komplexe Azid von eingeschlossenen und anhaftenden Umsetzungsprodukten gereinigt. Man trocknet vorsichtig auf Ton und dann im Vakuumexsiccator über Kalilauge.

IV. Aufbau der komplexen Azide aus den Metallaziden und den verschiedenen Komplexkomponenten.

a) Umsatz der Metallazide mit konzentr. Ammoniak.

1—2 Gramm frisch dargestellten Metallazids wurden in einem Überschuß von 25 %igem wäßrigem Ammoniak gelöst. Die stark ammoniakalischen Lösungen wurden entweder an freier Luft der Kristallisation überlassen oder im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure eingedunstet. In einzelnen Fällen konnten die komplexen Ammine auch mit Azeton oder Azeton-Alkoholgemisch gefällt werden. Über die Art der Isolierung entschied jeweils die Beständigkeit des Salzes, die durch Vorversuche immer erst geprüft werden mußte. Die erhaltenen Substanzen waren in den meisten Fällen analysenrein, wenn nicht, genügte einmaliges Umkristallisieren aus Ammoniak oder Umfällen mit Azeton.

b) Umsatz der Metallazide mit Äthylendiamin.

Die Umsetzung des Äthylendiamins mit den Metallaziden vollzog sich analog der Reaktion mit Ammoniak. Um einen Überschuß an Äthylendiamin zu vermeiden, das wegen seiner geringen Flüchtigkeit

schwer zu entfernen ist, wurde das Metallazid solange in die berechnete Menge Äthylendiamin eingetragen, als noch Lösung erfolgte. Ein etwa verbleibender kleiner Überschuß wurde durch Filtrieren entfernt und das komplexe Azid durch Eindunsten isoliert.

c) Umsatz der Metallazide mit Pyridin.

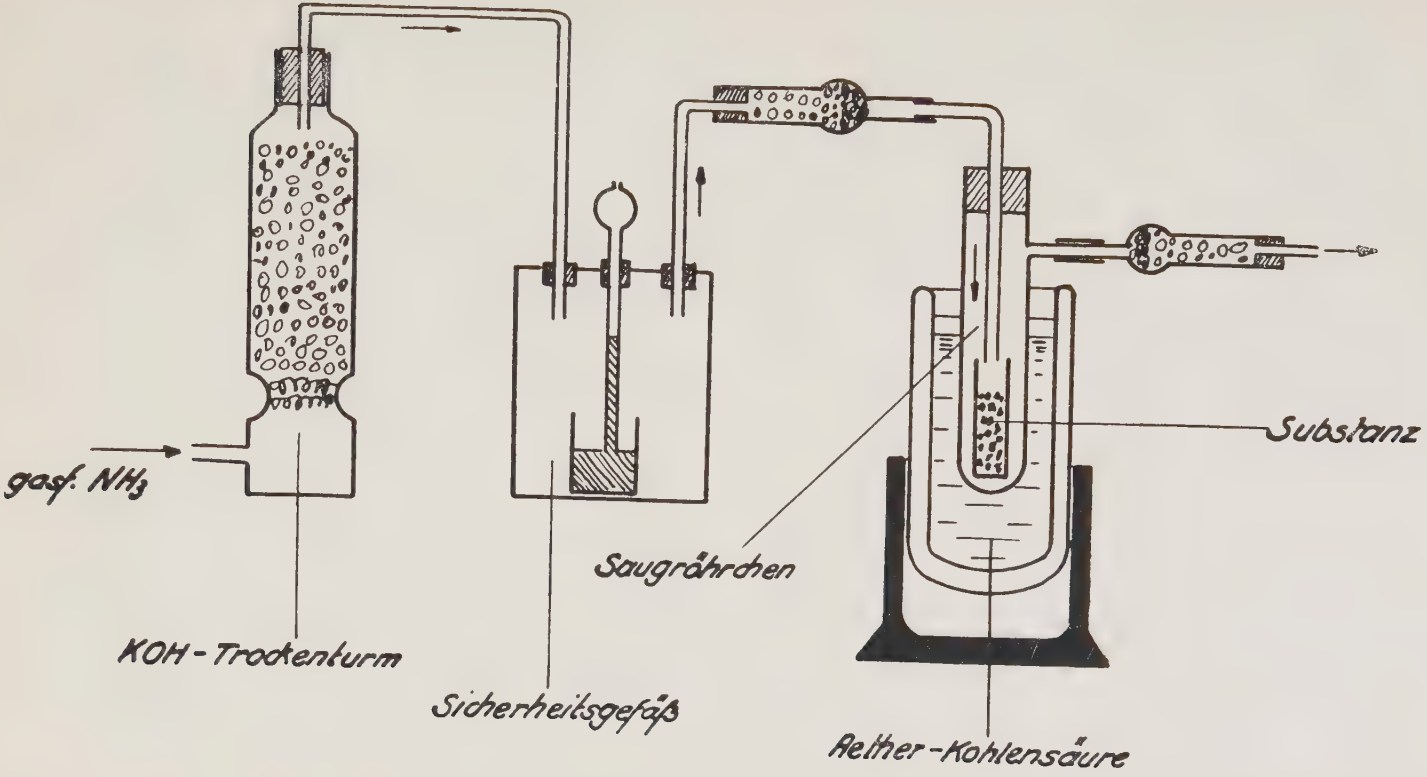
Bei der Darstellung der komplexen Pyridinazide wurden kleinere Ansätze an Ausgangssubstanz verwandt, da sich im Laufe der Untersuchungen herausstellte, daß die Pyridinazide gegen mechanische Einflüsse empfindlich sind.

1—2 Gramm Metallazid wurden in warmem Pyridin gelöst, schnell filtriert und das Filtrat zur Kristallisation beiseite gestellt. Bei einigen komplexen Aziden kristallisiert das Azid schon beim Erkalten der Pyridinlösung aus, bei anderen ließ man überschüssiges Pyridin mit Rücksicht auf die Explosionsfähigkeit der pyridinhaltigen Azide ohne Erwärmung an der Luft eindunsten. Etwas weniger rein und amorph erhielt man die Pyridinderivate durch Verdünnung der Pyridinlösung mit Wasser, Alkohol oder Äther. Durch eine allerdings verlustreiche Kristallisation aus heißem Wasser, dem etwas Pyridin zugesetzt ist, können die auf diese Weise gefällten Salze völlig gereinigt werden.

d) Umsatz der Metallazide oder komplexen Azide mit flüssigem Ammoniak.

Waren die im vorhergehenden beschriebenen Umsetzungen in den meisten Fällen glatt durchführbar und ziemlich gefahrlos, so mußte die Behandlung der Metallazide oder der komplexen Azide mit flüssigem Ammoniak äußerst vorsichtig vorgenommen werden, da hier Substanzen, die wie das Kupferazid schon feucht explosiv sind, in trockenem Zustande angewendet werden müssen. Die Versuchsanordnung ist aus beigefügter Zeichnung ersichtlich.

¼—½ Gramm des Metallazids wurde in ein kleines dünnwandiges Präparateglöschen eingewogen und vorsichtig in ein ebenfalls gewogenes Saugröhrchen gebracht. Das Saugröhrchen tauchte in eine Kältemischung aus Äther-Kohlensäure. Nun ließ man, nachdem sich die ganze Apparatur mit gasförmigem Ammoniak gefüllt hatte, Ammoniak sich in dem Saugröhrchen über der Substanz kondensieren. Hatte sich eine 2—3 mm dicke Schicht von flüssigem Ammoniak über der Substanz gebildet, dann unterbrach man die Kondensation von Ammoniak und überließ die Substanz einige


gasf. NH_3
KOH - Trockenturm
Sicherheitsgefäß
Saugröhrchen
Substanz
Aether - Kohlensäure

Minuten der Einwirkung des flüssigen Ammoniaks. Dann versah man das Saugröhrchen mit einem Gummischlauchverschluß und einem Natronkalkröhrchen und ließ das anhängende Ammoniak bei Zimmertemperatur verdunsten. Nach dem Verdunsten des Ammoniaks wurde das Saugröhrchen vorsichtig getrocknet und gewogen, um festzustellen, ob eine Aufnahme von Ammoniak stattgefunden hatte oder nicht.

Die Methode der Auflösung des Metallazids in Ammoniak oder einer organischen Base ist ziemlich allgemein anwendbar und verlief in allen Fällen glatt. Wesentlich ist in den Fällen, in denen Hydrolyse eintreten kann, der Ausschluß von Wasser. Ferner muß ein Überschuß der komplexbildenden Base vermieden werden, wenn ihre Beseitigung mit besonderen Schwierigkeiten verbunden ist.

B. Darstellung der einzelnen Salze.

Versuche zur Darstellung von Diammin-silberazid.

2—3 Gramm Diammin-silbersulfat wurden in einer kleinen Menge kalten Wassers gelöst und nach Vorschrift I mit Bariumazid umgesetzt. Vom ausgeschiedenen Bariumsulfat wurde abfiltriert. Nach dem Eindunsten des Filtrates an der Luft oder im Exsiccator über Kalilauge hinterblieb ein gut kristallisiertes Salz, das aber nur aus Silber und Azid bestand. Die Analyse des Salzes ergab folgende Werte:

0,1519 g Substanz verbrauchen 10,23 ccm $^n/_{10}$ NaOH und geben 0,1450 g AgCl.

AgN_3	Ag	N_3
Ber.	71,97 %	28,03 %
Gef.	71,84 %	28,30 %

Auch der Umsatz des Silberazids mit konzentriertem Ammoniak nach der Methode IVa lieferte in Übereinstimmung mit den Versuchen von Dennis und Isham ebenfalls nur reines Silberazid.

0,2000 g Substanz verbrauchen 13,4 ccm $^n/_{10}$ NaOH und geben 0,1914 g AgCl.

AgN_3	Ag	N_3
Ber.	71,97 %	28,03 %
Gef.	72,03 %	28,16 %

Versuche zur Darstellung von Thalliumamminazid.

In analoger Weise wurde Thalliumazid in einem Überschuß von konzentriertem Ammoniak gelöst. Beim Eindunsten resultierten stets Produkte, die kein Ammoniak enthielten und reines Thalliumazid waren.

0,4301 g Substanz geben 0,5753 g TlJ.
0,3927 g Substanz verbrauchen 15,7 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

TlN_3	Tl	N_3
Ber.	82,95 %	17,05 %
Gef.	82,51 %	16,80 %

Ebenso war es nicht möglich, Derivate mit organischen Basen zu erhalten.

Diammin-kupferazid.
$[Cu(NH_3)_2]N_6$

1. Das Salz wurde erhalten aus 2—3 Gramm Tetrammin-kupfersulfat und Bariumazid nach Methode I. Die Abscheidung beginnt schon während der Ausfällung des Bariumsulfats und vollendet sich beim Stehen des Filtrats.

0,0708 g Substanz geben 0,0247 g Kupfer.
0,1522 g Substanz verbrauchen 17,0 ccm $^n/_{10}$ H_2SO_4.
0,0799 g Substanz verbrauchen 8,7 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

$[Cu(NH_3)_2]N_6$	Cu	NH_3	N_3
Ber.	34,99 %	18,75 %	46,26 %
Gef.	34,89 %	19,00 %	45,76 %

2. Dasselbe Salz entsteht aus 2 Gramm Tetrammin-kupfersulfat durch Fällung mit einem Überschuß von Natriumazid nach Methode III.

0,0486 g Substanz geben 0,0169 g Kupfer.
0,1032 g Substanz verbrauchen 11,46 ccm $^n/_{10}$ H_2SO_4.
0,1224 g Substanz verbrauchen 13,41 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

$[Cu(NH_3)_2]N_6$	Cu	NH_3	N_3
Ber.	34,99 %	18,75 %	46,26 %
Gef.	34,77 %	18,91 %	46,04 %

3. Löst man das aus Kupfersulfat und wäßriger Lösung von Natriumazid hergestellte Kupferazid nach Methode IVa in konzentriertem Ammoniak und läßt die tiefblaue Lösung an der Luft eindunsten, dann erhält man das gleiche Salz in großen stahlblauen, im durchscheinenden Licht dunkelgrün aussehenden Kristallen.

0,1997 g Substanz geben 0,0697 g Kupfer.
0,1505 g Substanz verbrauchen 16,6 ccm $^n/_{10}$ H_2SO_4.
0,1046 g Substanz verbrauchen 11,52 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

$[Cu(NH_3)_2]N_6$	Cu	NH_3	N_3
Ber.	34,99 %	18,75 %	46,26 %
Gef.	34,90 %	18,79 %	46,28 %

In kaltem Wasser ist das Diammin-kupferazid gänzlich unlöslich. Durch längeres Erwärmen oder Kochen mit Wasser wird das Salz unter Stickstoffwasserstoffsäureabspaltung zersetzt. Es entstehen zunächst hellgrün gefärbte, später braune Zersetzungsprodukte, die nicht mehr explosiv sind. Verdünnte und konzentrierte Säuren lösen das Diammin-kupferazid unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure. Die Empfindlichkeit gegen Stoß und Reibung ist beim Diammin-kupferazid geringer als beim Kupferazid. Dagegen explodiert es, auf dem Metallspatel erhitzt, ebenso heftig wie das Kupferazid.

Tetrammin-kupferazid.
$[Cu(NH_3)_4]N_6$

½ Gramm Kupferazid, aus Kupfersulfat und Natriumazid gewonnen, wird nach Methode IVd mit flüssigem Ammoniak zusammengebracht. Es hinterbleibt das Tetrammin-kupferazid nach dem Abdunsten des flüssigen Ammoniaks.

0,3818 g Substanz geben 0,1085 g Kupfer.
0,2437 g Substanz verbrauchen 44,12 ccm $^n/_{10}$ H_2SO_4.
0,4169 g Substanz verbrauchen 39,58 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

$[Cu(NH_3)_4]N_6$	Cu	NH_3	N_3
Ber.	29,47 %	31,58 %	38,96 %
Gef.	28,42 %	30,83 %	39,90 %

Das Salz löst sich in Wasser auf unter momentaner Abspaltung von Ammoniak. Der gleiche Ammoniakverlust erfolgt auch beim Liegen der Substanz an der Luft. In beiden Fällen gehen 2 Moleküle Ammoniak verloren und es entsteht, wie die Analyse zeigte, das Salz mit 2 Molekülen Ammoniak, das Diammin-kupferazid.

0,1160 g Substanz geben 0,0404 g Kupfer.
0,0869 g Substanz verbrauchen 9,6 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

$[Cu(NH_3)_2]N_6$	Cu	N_3
Ber.	34,99 %	46,26 %
Gef.	34,83 %	46,42 %

Diese Ammoniakabspaltung läßt sich wieder leicht rückgängig machen. Wird nämlich auf analysenreines Diammin-kupferazid Ammoniak kondensiert, so nimmt das Salz die für 2 Moleküle berechnete Menge Ammoniak auf und geht in das Tetrammin-kupferazid über.

	Gefunden	Berechnet
0,5764 g Substanz nehmen	0,1206 g Ammoniak auf	—0,1081 g.
0,4289 g Substanz nehmen	0,0783 g Ammoniak auf	—0,0804 g.
0,6478 g Substanz nehmen	0,1319 g Ammoniak auf	—0,1215 g.

Dipyridin-kupferazid.
$[Cu(C_5H_5N)_2]N_6$

1—2 Gramm Tetrapyridin-kupfersulfat[12]) wurden nach Methode III mit der berechneten Menge Natriumazid umgesetzt. Es fiel sofort ein braungrüner Niederschlag aus, der gut gewaschen, auf Ton getrocknet und im evakuierten Kalilaugeexsiccator von den letzten Spuren Feuchtigkeit befreit wurde. (Analyse I.) Beim Umkristallisieren aus Pyridin kristallisiert das Produkt in schönen dunkelgrünen Kristallnadeln. (Analyse II.)

Analyse I.

0,1981 g Substanz verbrauchen 12,86 ccm $^n/_{10}$ NaOH.
0,2040 g Substanz verbrauchen 13,3 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$[13]).
0,1987 g Substanz geben 0,0418 g Kupfer.

$[Cu(C_5H_5N)_2]N_6$	Cu	C_5H_5N	N_3
Ber.	20,80 %	51,71 %	27,49 %
Gef.	21,04 %	51,54 %	27,28 %

Analyse II.

0,4305 g Substanz geben 0,0879 g Kupfer.
0,4509 g Substanz verbrauchen 29,29 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

$[Cu(C_5H_5N)_2]N_6$	Cu	N_3
Ber.	20,80 %	27,49 %
Gef.	20,43 %	27,30 %

Das gleiche Produkt erhält man durch Auflösen von Kupferazid in warmem Pyridin. Man erhält hier zunächst eine tief dunkelgrüne Lösung, aus der sich beim Eindunsten an der Luft das Dipyridin-kupferazid in langen schön ausgebildeten, zu Büscheln angeordneten Nadeln abscheidet. Das Salz kann auch aus der Pyridinlösung mit Wasser, Alkohol oder Äther gefällt werden.

---

[12]) S. M. Jörgensen, J. pr. Chem., II 33, (1886), 502.
[13]) G. Spacu u. O. Voicu, Bul. Soc. St. Cluj 2, 89, (1924); C. 1924 I_2, 1697.

0,4699 g Substanz geben 0,0971 g Kupfer.

0,4856 g Substanz verbrauchen 31,66 ccm $^{n}/_{10}$ NaOH.

$[Cu(C_5H_5N)_2]N_6$	Cu	N_3
	Ber. 20,80 %	27,49 %
	Gef. 20,66 %	27,40 %

Das Dipyridin-kupferazid ist in Wasser in der Kälte vollkommen unlöslich, in der Wärme wird es zersetzt. Alkohol löst das Pyridinsalz ebenfalls nicht. Verdünnte und konzentrierte Säuren lösen das Salz, indem sie Stickstoffwasserstoffsäure frei machen. Bei längerem Liegenlassen an der Luft wird unter Braunfärbung der Substanz Pyridin abgespalten. Erhitzt man das Salz auf dem Spatel, so spaltet es Pyridin ab, färbt sich braun und detoniert dann mit beispielloser Heftigkeit.

Diäthylendiamin-kupferazid.

$[Cu(C_2H_4(NH_2)_2)_2]N_6$

3—5 Gramm Triäthylendiamin-kupfersulfat[14]) wurden nach Methode I mit Bariumazid umgesetzt. Die blauen Kristalle, denen bei der Reaktion abgespaltenes Äthylendiamin anhaftet, werden durch mehrfaches Waschen mit kaltem Alkohol gereinigt. Das analysenreine Produkt entsprach der Formel $[Cu(C_2H_4(NH_2)_2)_2]N_6$.

0,1249 g Substanz geben 0,0294 g Kupfer.

0,4304 g Substanz verbrauchen 32,35 ccm $^{n}/_{10}$ NaOH.

$[Cu(C_2H_4(NH_2)_2)_2]N_6$	Cu	N_3
	Ber. 23,74 %	31,39 %
	Gef. 23,54 %	31,59 %

Dieselbe Verbindung entsteht, wenn 2 Gramm Kupferazid in warmem Äthylendiamin nach Methode IVb aufgelöst und dann aufgearbeitet werden.

0,6305 g Substanz geben 0,1488 g Kupfer.

0,3146 g Substanz verbrauchen 23,55 ccm $^{n}/_{10}$ NaOH.

$[Cu(C_2H_4(NH_2)_2)_2]N_6$	Cu	N_3
	Ber. 23,74 %	31,39 %
	Gef. 23,60 %	31,46 %

Das Diäthylendiamin-kupferazid ist in kaltem und warmem Wasser löslich. In Alkohol ist es schwerlöslich. Verdünnte und konzentrierte Säuren lösen das Komplexsalz unter Entwicklung von Stickstoffwasserstoffsäure. Erhitzt man das Produkt auf dem Spatel, dann schmilzt es, verfärbt sich und verpufft mit heller Feuererscheinung. Das Salz läßt sich in beliebiger Menge gefahrlos aufbewahren.

14) A. Werner u. W. Spruck, Z. anorg. Chem., 21, (1899), 219.

Dipyridin-zinkazid.

$[Zn(C_5H_5N)_2]N_6$

2—3 Gramm Zinkdipyridinchlorid[15]) werden unter Zusatz von 2—3 Tropfen Pyridin in siedendem Wasser gelöst und nach Methode III mit Natriumazid versetzt. Man erhält weiße, nadelförmige Kristalle, die aus siedendem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Pyridin umkristallisiert werden. Die Analyse, bei der das Zink als $(ZnPy_2)(CNS)_2$[16]) bestimmt wurde, ergibt eine Formel mit 2 Molekülen Pyridin.

0,2663 g Substanz geben 0,2944 g $(ZnPy_2)(CNS)_2$.
0,2956 g Substanz verbrauchen 19,31 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

$[Zn(C_5H_5N)_2]N_6$	Zn	N_3
Ber.	21,26 %	27,33 %
Gef.	21,28 %	27,45 %

Das Dipyridin-zinkazid ist in kaltem Wasser vollkommen unlöslich. In heißem Wasser zersetzt es sich unter Abspaltung von Pyridin und Stickstoffwasserstoffsäure. Durch Zusatz einiger Tropfen Pyridin kann diese Zersetzung verhindert werden. In kaltem Alkohol ist es ebenfalls unlöslich, in warmem löst es sich unter Zersetzung. Säuren treiben Stickstoffwasserstoffsäure aus. Beim Erhitzen verhält es sich wie das entsprechende Cadmiumderivat.

Triäthylendiamin-zinkazid.

$[Zn(C_2H_4(NH_2)_2)_3]N_6$

2—3 Gramm Triäthylendiamin-zinkchlorid[17]) wurden nach Methode II mit Silberazid behandelt. Die erhaltenen Kristalle wäscht man mit Alkohol, dann mit Äther und trocknet an der Luft. Die Analyse gab folgende Werte:

0,2982 g Substanz geben 0,1367 g $Zn_2P_2O_7$.
0,4037 g Substanz verbrauchen 24,24 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

$[Zn(C_2H_4(NH_2)_2)_3]N_6$	Zn	N_3
Ber.	19,83 %	25,50 %
Gef.	19,67 %	25,23 %

Das Triäthylendiamin-zinkazid löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol und erleidet beim Kochen in beiden Lösungsmitteln Zersetzung unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure. Erhitzt man es, dann schmilzt es, verfärbt sich und brennt dann ab. Bei ganz langsamem Erhitzen verpufft es.

---

[15]) W. Lang, Ber. 21, (1888), 1578—1580.
[16]) G. Spacu u. J. Dick, Z. analyt. Chem., 73, (1928), 356—359.
[17]) A. Werner, Z. anorg. Chem., 21, (1899), 223.

Diammin-cadmiumazid.

$[Cd(NH_3)_2]N_6$

3 Gramm Tetrammin-cadmiumsulfat wurden, um die Einwirkung der Hydrolyse zu vermeiden, in ammoniakalischer Lösung nach Methode I mit Bariumazid umgesetzt. Da nun durch Eindunsten des Filtrats vom Bariumsulfat auf dem Wasserbad oder an der Luft infolge hydrolytischer Spaltung kein analysenreines Produkt zu erhalten war, fällte man mit Azeton. Das ausfallende, weiße kristalline Salz wurde zunächst an der Luft auf Ton und dann im Exsiccator über Kalilauge getrocknet. Nochmaliges Auflösen in konzentriertem Ammoniak und Ausfällen mit Azeton liefert dann ein analysenreines Salz, das der Formel $[Cd(NH_3)_2]N_6$ entspricht.

0,4121 g Substanz geben 0,7183 g $Cd(C_9H_6ON)_2$.[18])
0,4983 g Substanz verbrauchen 42,83 ccm $^n/_{10}$ NaOH.
0,5109 g Substanz verbrauchen 43,53 ccm $^n/_{10}$ H_2SO_4.

$[Cd(NH_3)_2]N_6$	Cd	NH_3	N_3
Ber.	48,76 %	14,78 %	36,46 %
Gef.	48,92 %	14,51 %	36,12 %

Das gleiche Salz wurde erhalten beim Auflösen von 2 Gramm Cadmiumazid in konzentriertem Ammoniak und Fällen mit Azeton.

0,2906 g Substanz geben 0,5041 g $Cd(C_9H_6ON)_2$.
0,4201 g Substanz verbrauchen 35,57 ccm $^n/_{10}$ H_2SO_4.
0,3409 g Substanz verbrauchen 29,45 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

$[Cd(NH_3)_2]N_6$	Cd	NH_3	N_3
Ber.	48,76 %	14,78 %	36,46 %
Gef.	48,68 %	14,42 %	36,30 %

Auf dem Nickelspatel erhitzt, explodiert es ziemlich heftig. Verdünnte und konzentrierte Säuren spalten bei gelindem Erwärmen Stickstoffwasserstoffsäure ab. In kaltem und warmem Wasser ist das Salz nur unter Zersetzung löslich. Das Salz ist gefahrlos aufzubewahren.

Dipyridin-cadmiumazid.

$[Cd(C_5H_5N)_2]N_6$

2—3 Gramm Dipyridin-cadmiumchlorid[19]) wurden in siedendem Wasser, dem einige Tropfen Pyridin zugesetzt waren, gelöst und nach Methode III mit Natriumazid zusammengebracht. Während nach Abkühlen der Lösung von Dipyridin-cadmiumchlorid schon bei 80° C eine sofortige Kristallisation von Dipyridin-cadmiumchlorid

---

[18]) R. Berg, Z. analyt. Chem., 71, (1927), 321—326.
[19]) W. Lang, Ber. 21, (1888), 1584.

einsetzt, bleibt die Lösung nach Zugabe des Natriumazids zunächst klar. Erst bei erheblicher Abkühlung in Eiswasser kristallisiert das Salz in langen, schön ausgebildeten Nadeln. Die Analyse, bei der das Cadmium als $(CdPy_2)(CNS)_2$[20]) bestimmt wurde, ergab einen Gehalt von 2 Molekülen Pyridin, gemäß der Formel $[Cd(C_5H_5N)_2]N_6$.

0,3645 g Substanz geben 0,3973 g $(CdPy_2)(CNS)_2$.

0,3194 g Substanz verbrauchen 17,86 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

$[Cd(C_5H_5N)_2]N_6$	Cd	N_3
Ber.	31,71 %	23,71 %
Gef.	31,69 %	23,50 %

Das Salz läßt sich aus heißem Wasser, dem einige Tropfen Pyridin zugesetzt sind, umkristallisieren. Ohne Zugabe von Pyridin erleidet es bei starkem Erhitzen in Wasser Zersetzung unter Abspaltung von Pyridin und Stickstoffwasserstoffsäure. Verdünnte oder konzentrierte Säuren lösen das Salz unter Zersetzung. In heißem Alkohol löst es sich leicht, in kaltem schwer, so daß es auch aus Alkohol umkristallisiert werden kann. Erhitzt man die Substanz langsam, dann schmilzt sie, gibt Pyridin ab, färbt sich gelb und detoniert mit lautem Knall.

Diäthylendiamin-cadmiumazid.

$[Cd(C_2H_4(NH_2)_2)_2]N_6$

Das Äthylendiaminsalz des Cadmiums wurde nach Methode I aus 2—3 Gramm Cadmiumtriäthylendiaminsulfat[21]) und Bariumazid hergestellt. Aus dem Filtrat des Bariumsulfatniederschlags wurde durch Azeton nach vorherigem Einengen der Lösung im Vakuum bis zu einem geringen Volumen, ein weißes voluminöses Salz erhalten, das der Formel $[Cd(C_2H_4(NH_2)_2)_2]N_6$ entsprach.

0,3498 g Substanz geben 0,4387 g $Cd(C_9H_9ON)_2$.

0,4075 g Substanz verbrauchen 25,43 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

$[Cd(C_2H_4(NH_2)_2)_2]N_6$	Cd	N_3
Ber.	35,50 %	26,55 %
Gef.	35,20 %	26,23 %

In kaltem Wasser ist das Komplexsalz sehr leicht löslich. Durch verdünnte und konzentrierte Säuren wird es zersetzt. Beim Erhitzen auf dem Nickelspatel verhält es sich wie das Kupfersalz.

Ammon-basisches Mercuriazid.

Hg_2N_4

1 Gramm Mercuriazid wird in heißem Wasser gelöst. Die Lösung wird tropfenweise mit konzentriertem Ammoniak versetzt, solange

[20]) G. Spacu u. J. Dick, Z. analyt. Chem., 73, (1928), 279—283.
[21]) A. Werner, Z. anorg. Chem., 21, (1899), 225.

noch ein gelber Niederschlag ausfällt. Nach dem Abfiltrieren liefert das Filtrat, auf dem Wasserbad erhitzt, noch eine zweite Kristallisation, die mit der ersten vereinigt wurde. Die Quecksilberbestimmung wurde bei diesen Salzen nach der Methode von W. Strecker und K. Conradt[22]) durch Abdestillieren des Quecksilbers aus schwefelsaurer Lösung bei 170—180° C durchgeführt.

0,3256 g Substanz geben 0,3318 g HgS.

0,3256 g Substanz verbrauchen 7,75 ccm $^n/_{10}$ H_2SO_4.

0,3101 g Substanz verbrauchen 6,98 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

Hg_2N_4	Hg	N	N_3
	Ber. 87,74 %	3,06 %	9,19 %
	Gef. 87,86 %	3,33 %	9,46 %

Wenn man festes Mercuriazid mit konzentriertem Ammoniak übergießt, wobei es sich gelb färbt, eine halbe Stunde lang schüttelt und nun vom Rückstande, der höchstwahrscheinlich zum größten Teil aus Ammon-basischem Mercuriazid besteht, abfiltriert, so kristallisiert beim Eindunsten der Lösung in schönen gelben Kristallen das gleiche Produkt. Wird der Ammoniaklösung, mit der man das Mercuriazid übergießt, Ammoniumazid zugesetzt, so geht das Azid in beträchtlichen Mengen glatt in Lösung, aus der aber beim Eindampfen das gleiche Ammon-basische Mercuriazid kristallisiert.

0,2127 g Substanz geben 0,2158 g HgS.

0,3064 g Substanz verbrauchen 7,06 ccm $^n/_{10}$ H_2SO_4.

Hg_2N_4	Hg	N_3
	Ber. 87,74 %	3,06 %
	Gef. 87,48 %	3,23 %

Das Salz ist unlöslich in Wasser und Alkohol. In Ammoniak ist es ebenfalls schwerlöslich, Zusatz von Ammoniumazid erleichtert die Lösung. Säuren machen Stickstoffwasserstoffsäure frei unter Zersetzung des Salzes. Das Salz ist außerordentlich empfindlich gegen Schlag und Stoß und detoniert beim Erhitzen mit ungeheurer Heftigkeit.

Pyridin-quecksilberazid.
$[Hg(C_5H_5N)]N_6$

2 Gramm Mercuriazid wurden in etwas erwärmtem Pyridin gelöst. Setzt man Wasser, Alkohol oder Äther zu der Lösung, dann fällt bei Wasser quantitativ und bei Alkohol und Äther nur unvollständig ein weißes Salz aus, das in kleinen Portionen aus Wasser unter Zugabe von einigen Tropfen Pyridin in kleinen Erlenmeyer-

[22]) Ber. II, 53, (1920), 2113—2127.

kölbchen umkristallisiert wurde. Es kristallisiert ein Salz in 2—3 cm langen seidenglänzenden, verfilzten Kristallen, die sich wie Watte zusammenlagern und anfühlen. Zum Trocknen breitet man die Kristalle vorsichtig mit einem Hornspatel auf Filtrierpapier aus und läßt sie an der Luft liegen. Trocknen im Exsiccator ist wegen der Explosionsgefahr unbedingt zu vermeiden, da das Salz gegen mechanische Einflüsse außerordentlich empfindlich ist. Nach der Analyse, bei der das Quecksilber als $(HgPy_2)Cr_2O_7$[23]) bestimmt wurde, enthält es ein Molekül Pyridin und entspricht der Formel HgN_6Py.

0,1509 g Substanz geben 0,2379 g $(HgPy_2)Cr_2O_7$.

0,1965 g Substanz verbrauchen 11,03 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

$[Hg(C_5H_5N)]N_6$	Hg	N_3
Ber.	55,16 %	23,11 %
Gef.	55,03 %	23,59 %

In kaltem Wasser ist das Salz vollkommen unlöslich. In der Hitze ist es in Wasser und Alkohol löslich. Durch Reiben mit dem Nickelspatel auf Tonscherben oder durch leichten Schlag explodiert das Salz. Ebenso detoniert es beim Erhitzen unter heftigem Knall.

Hexammin-chromiazid.

$[Cr(NH_3)_6]N_9$

3 Gramm Hexammin-chromisulfat[24]) wurden in der nötigen Menge kalten Wassers gelöst und mit 10%iger Bariumazidlösung nach Methode I umgesetzt und aufgearbeitet. Das entstandene hellgelbe Kristallpulver wird nochmals aus 5—8 ccm kalten Wassers umkristallisiert.

0,2874 g Substanz verbrauchen 30,62 ccm $^n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$.

0,5093 g Substanz verbrauchen 108,91 ccm $^n/_{10}$ H_2SO_4.

0,3984 g Substanz verbrauchen 42,32 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

$[Cr(NH_3)_6]N_9$	Cr	NH_3	N_3
Ber.	18,56 %	36,46 %	44,98 %
Gef.	18,47 %	36,42 %	44,64 %

Das Hexammin-chromiazid ist in kaltem Wasser mit gelber Farbe löslich. Erhitzt man die Lösung auf dem Wasserbad, dann wechselt die Farbe von gelb nach rot, vielleicht unter Bildung eines Aquosalzes, dann erfolgt unter Abscheidung grüner Flocken und Entweichen von Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure vollkommene Zersetzung. Der beim Eindampfen hinterbleibende grüne Rückstand ist frei von Azid und enthält auch nur noch Spuren von Ammoniak. Durch Säuren wird das Hexammin-chromiazid zunächst

[23]) G. Spacu u. J. Dick, Z. analyt. Chem., 76, (1929), 273—277.

[24]) H. W. Biltz, Übungsbeispiele a. d. unorgan. Experimentalchemie, III. Auflage, Leipzig, 1920, Seite 176.

mit gelber Farbe gelöst, beim Erhitzen erfolgt Farbumschlag nach rot und schließlich nach grün, wahrscheinlich unter Bildung des Chromisalzes. Beim trockenen Erhitzen auf dem Spatel explodiert das Salz mit lautem Knall.

Durch Umsetzen von 2 Gramm Hexammin-chromichlorid mit Silberazid nach Methode II erhält man das gleiche Salz, jedoch nicht ganz rein, da sich aus dem Hexamminsalz etwas Ammoniak abspaltet. Durch dieses wird etwas Silberazid gelöst, das nacher durch Umkristallisieren nicht zu entfernen ist, so daß bei den Analysen die Azidwerte etwas zu hoch, die Werte für Ammoniak und Chrom etwas zu niedrig ausfallen.

0,5478 g Substanz geben 0,1433 g Cr_2O_3.
0,2874 g Substanz verbrauchen 60,71 ccm $^n/_{10}$ H_2SO_4.
0,5523 g Substanz verbrauchen 60,25 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

$[Cr(NH_3)_6]N_9$	Cr	NH_3	N_3
Ber.	18,56 %	36,46 %	44,98 %
Gef.	17,90 %	35,98 %	45,84 %

Chloro-pentammin-chromiazid.[25])

$[Cr(NH_3)_5Cl]N_6$

Das Salz wurde entweder nach Methode I aus dem Chlorosulfat und Bariumazid oder aus dem Chlorochlorid mit Silberazid nach Methode II dargestellt.

Analyse I:

0,4738 g Substanz geben 0,1381 g Cr_2O_3.
0,4738 g Substanz verbrauchen 90,97 ccm $^n/_{10}$ H_2SO_4.
0,4738 g Substanz verbrauchen 37,75 ccm $^n/_{10}$ NaOH.
0,3947 g Substanz geben 0,0712 g AgCl.

$[Cr(NH_3)_5Cl]N_6$	Cr	NH_3	Cl	N_3
Ber.	20,26 %	33,18 %	13,82 %	32,74 %
Gef.	19,94 %	32,70 %	13,58 %	33,48 %

Analyse II:

0,4328 g Substanz geben 0,1253 g Cr_2O_3.
0,3675 g Substanz verbrauchen 70,99 ccm H_2SO_4.
0,4328 g Substanz verbrauchen 34,20 ccm NaOH.

$[Cr(NH_3)_5Cl]N_6$	Cr	NH_3	N_3
Ber.	20,26 %	33,18 %	32,74 %
Gef.	19,81 %	32,90 %	33,21 %

Ein analysenreines Produkt war sehr schwer zu erhalten, da beim Eindunsten im Vakuumexsiccator stets schon nach kurzer Zeit

[25]) H. u. W. Biltz, Übungsbeispiele a. d. unorg. Experimentalchemie, III. Auflage, Leipzig, 1920, Seite 176.

eine Zersetzung des Azids eintrat, so daß der ganze Vakuumexsiccator mit Dämpfen von freier Stickstoffwasserstoffsäure erfüllt war. Der Rückstand war ein Gemisch von roten, blauen und grünen Kristallen, das durch Lösungsmittel nicht zu trennen war. Nur durch schnelles Eindunsten sehr konzentrierter Lösungen über frischer Schwefelsäure erhielt man ein Produkt, aus dem durch Behandlung mit kaltem Alkohol der größte Teil der Verunreinigungen soweit entfernt werden konnte, daß eine mechanische Reinigung durch Auslesen der roten Kristalle möglich war.

In kaltem Wasser ist das Azid leicht löslich. Beim Erwärmen der Lösung zersetzt es sich unter Abspaltung von Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure, und nebenher ändert sich die Farbe von rot über violett und blau in grün. Erhitzt man das Chloropentammin-chromiazid auf dem Metallspatel, dann schmilzt das Salz und verpufft unter knisterndem Geräusch. Die Substanz läßt sich gefahrlos aufbewahren, erleidet aber langsame Zersetzung, ist also unbeständiger als das Hexamminazid.

Hexammin-nickelazid.

$[Ni(NH_3)_6]N_6$

2—3 Gramm Nickelazid werden in konzentriertem Ammoniak gelöst und die Lösung mit viel Azeton versetzt. Es bildet sich zunächst in der Lösung ein blaues ölartiges Produkt, das bei weiterem Zusatz von Azeton zu einer hellblauen Kristallmasse erstarrt. Man dekantiert nach dem Absitzen der Substanz und trocknet das erhaltene hellblaue Produkt in einer Ammoniakatmosphäre im Kalilaugeexsiccator. Wird das hellblaue Salz dann sofort analysiert, so ergibt sich ein Salz von der Formel $[Ni(NH_3)_6]N_6$ mit 6 Molekülen Ammoniak.

0,3760 g Substanz geben 0,4397 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$.
0,4326 g Substanz verbrauchen 105,7 ccm $^n/_{10}$ H_2SO_4.
0,4626 g Substanz verbrauchen 38,20 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

$[Ni(NH_3)_6]N_6$	Ni	NH_3	N_3
Ber.	23,96 %	41,72 %	34,32 %
Gef.	23,76 %	41,61 %	34,70 %

Läßt man das Salz an freier Luft oder im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure liegen, dann gibt es 4 Moleküle Ammoniak ab und geht in ein Salz mit 2 Molekülen Ammoniak über. Dieses Produkt ist nun sofort analysenrein.

0,2226 g Substanz geben 0,3617 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$.
0,2249 g Substanz verbrauchen 25,22 ccm $^n/_{10}$ H_2SO_4.
0,3405 g Substanz verbrauchen 38,19 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

$[Ni(NH_3)_2]N_6$	Ni	NH_3	N_3
	Ber. 33,19 %	19,27 %	47,54 %
	Gef. 33,02 %	19,10 %	47,13 %

In gleicher Weise erfolgt die Abspaltung von 4 Molekülen Ammoniak beim Eindunsten der wäßrigen Lösung des Hexamminnickelazids in der Kälte. Beim Erwärmen der Lösung geht die Abspaltung des Ammoniaks momentan vor sich und die blaue Farbe schlägt in grün um. Beim Erhitzen auf dem Spatel färbt sich das Hexammin-nickelazid zunächst grün, dann dunkel, worauf es schließlich heftig explodiert.

Diammin-nickelazid.
$[Ni(NH_3)_2]N_6$

Setzt man 2—3 Gramm einer Hexammin-nickelchloridlösung[26]) in einer kleinen Menge Wasser gelöst mit Silberazid um, dann erhält man eine hellblaue Lösung, die stark nach Ammoniak riecht und in der wahrscheinlich auch das Azid mit 6 Molekülen Ammoniak enthalten ist. Dunstet man die Lösung an der Luft oder im Exsiccator ein, so erhält man das grüne Salz, das nur 2 Moleküle Ammoniak im Molekül hat. Außerdem zeigte die Analyse, daß das Salz in erheblichem Maße mit Silberchlorid und Silberazid, das aus der Umsetzung stammte, verunreinigt war. Beim Übergießen mit stark verdünntem Ammoniak löst sich das Diammin-nickelazid mit hellblauer Farbe, während Silberazid und Silberchlorid zum größten Teil zurückbleiben. Durch mehrfache Wiederholung dieser Operation lassen sich daher die Verunreinigungen bis auf kleine Reste, die in der Analyse die Azidwerte erhöhen, entfernen.

0,4106 g Substanz geben 0,6486 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$.
0,4106 g Substanz verbrauchen 45,45 ccm $^n/_{10}$ H_2SO_4.
0,4106 g Substanz verbrauchen 47,49 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

$[Ni(NH_3)_2]N_6$	Ni	NH_3	N_3
	Ber. 33,19 %	19,27 %	47,54 %
	Gef. 32,10 %	18,85 %	48,60 %

Das hellgrüne Salz ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich. Beim Erwärmen der Lösung tritt Zersetzung ein. Durch verdünnte und konzentrierte Säuren wird es unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure gelöst. Erhitzt man es auf dem Nickelspatel, dann detoniert es heftig.

---

[26]) H. A. Frasch, D. R. P. 146, 363, (1901), C. 1903, II, 1224.

Dipyridin-nickelazid.
$[Ni(C_5H_5N)_2]N_6$

2—3 Gramm Tetrapyridin-nickelchlorid[27]) werden in Wasser gelöst und nach Methode III mit Natriumazidlösung umgesetzt. Es fällt sofort ein hellgrüner dicker, voluminöser Niederschlag aus, der filtriert und nach der beim Dipyridin-kupferazid beschriebenen Methode gereinigt wurde.

0,4334 g Substanz geben 0,4218 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$.

0,2392 g Substanz verbrauchen 15,8 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

$[Ni(C_5H_5N)_2]N_6$	Ni	N_3
	Ber. 19,51 %	27,94 %
	Gef. 19,77 %	27,76 %

Hexapyridin-nickelazid.
$[Ni(C_5H_5N)_6]N_6$

Löst man 2—3 Gramm des Dipyridin-nickelazids in warmem Pyridin, so kristallisiert aus der blaugrünen Lösung beim Abkühlen in schönen Kristallen ein ebenso gefärbtes Salz aus, das im Vakuumexsiccator über Kalilauge neben Pyridin getrocknet wurde. Wie die Analyse des Salzes zeigte, hatte das Dipyridin-nickelazid 4 Moleküle Pyridin aufgenommen und war in das Salz der Formel $[Ni(C_5H_5N)_6]N_6$ übergegangen.

0,4558 g Substanz geben 0,2136 $NiC_8H_{14}N_4O_4$.

0,6204 g Substanz verbrauchen 19,80 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

$[Ni(C_5H_5N)_6]N_6$	Ni	N_3
	Ber. 9,51 %	13,62 %
	Gef. 9,53 %	13,41 %

Beim Liegen an der Luft verliert das blaugrüne Produkt wieder 4 Moleküle Pyridin. Die großen blaugrünen Kristalle zerfallen in ein grünes Pulver, das an der Luft kein Pyridin mehr abgibt.

0,4136 g Substanz geben 0,4006 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$.

0,5034 g Substanz verbrauchen 33,71 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

$[Ni(C_5H_5N)_2]N_6$	Ni	N_3
	Ber. 19,51 %	27,94 %
	Gef. 19,68 %	28,14 %

Zu den gleichen Produkten gelangte man beim Umsatz von 2 bis 3 Gramm Nickelazid mit warmem Pyridin nach Methode IVc. Das blaugrüne Hexapyridin-nickelazid kristallisiert in gut ausgebildeten Kristallen aus.

---

[27]) F. Reizenstein, Z. anorg. Chem. 11, (1896), 254—255.

0,3976 g Substanz geben 0,1839 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$.

0,3976 g Substanz verbrauchen 12,55 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

$[Ni(C_5H_5N)_6]N_6$	Ni	N_3
	Ber. 9,51 %	13,62 %
	Gef. 9,40 %	13,29 %

Die Salze mit 6 und 2 Molekülen Pyridin sind in kaltem Wasser völlig unlöslich. Schüttelt man das Hexapyridinsalz mit kaltem Wasser, so zerfallen die Salze in ein grünes Pulver und es entsteht das Dipyridin-nickelazid, das jetzt in Wasser unveränderlich ist. In kaltem Alkohol lösen sich beide Salze nicht, beim Erwärmen in Alkohol werden sie zersetzt. Verdünnte und konzentrierte Säuren treiben die Stickstoffwasserstoffsäure aus. Erhitzt man das Hexapyridin-nickelazid langsam auf dem Nickelspatel, so geht es zunächst in das grüne Dipyridinsalz über, das sich dann dunkel färbt und mit der gleichen Heftigkeit wie das Nickelazid explodiert. Beim schnellen Erhitzen detonieren beide Salze mit mäßiger Heftigkeit, da dann die Explosion durch die organischen Reste gemildert wird.

Triäthylendiamin-nickelazid.

$[Ni(C_2H_4(NH_2)_2)_3]N_6$

Zur Darstellung des Triäthylendiamin-nickelazids[28]) wurden 2 bis 3 Gramm Triäthylendiamin-nickelchlorid[28]) mit einem Überschuß an Silberazid nach Methode II geschüttelt und aufgearbeitet. Das Salz wurde nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser analysiert.

0,3234 g Substanz geben 0,2924 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$.

0,4106 g Substanz verbrauchen 25,7 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

$[Ni(C_2H_4(NH_2)_2)_3]N_6$	Ni	N_3
	Ber. 18,17 %	26,02 %
	Gef. 18,37 %	26,30 %

Zu dem gleichen Produkt gelangt man durch Auflösen von 2 Gramm Nickelazid in der berechneten Menge Äthylendiamin, das vorher erwärmt wurde. Die Lösung wurde, da ein kleiner Überschuß an Äthylendiamin nicht zu vermeiden ist, im Vakuumexsiccator konzentriert und mit Azeton gefällt. Das ausfallende violette Salz entsprach der Formel $[Ni(C_2H_4(NH_2)_2)_3]N_6$.

0,1963 g Substanz geben 0,1746 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$.

0,2019 g Substanz verbrauchen 12,45 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

$[Ni(C_2H_4(NH_2)_2)_3]N_6$	Ni	N_3
	Ber. 18,17 %	26,02 %
	Gef. 18,07 %	25,91 %

[28]) A. Werner u. W. Spruck, Z. anorg. Chem., 21, (1899), 212—213.

Das Triäthylendiamin-nickelazid ist in kaltem wie warmem Wasser leicht löslich, in Alkohol schwer löslich. Durch Säuren wird die Azidgruppe abgespalten. Erhitzt man das Salz auf dem Nickelspatel, so schmilzt es, verfärbt sich und verpufft unter heller Feuererscheinung.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Marburg im Juli 1933 begonnen und Juli 1935 abgeschlossen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. W. Strecker, auf dessen Anregung hin die Arbeit entstand, sowohl für die mir dabei zuteil gewordene Unterstützung als auch für sein mir jederzeit erwiesenes Wohlwollen meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf

Am 27. Juni 1906 wurde ich, Ernst Schwinn, als Sohn des Werkleiters Franz Schwinn und seiner Ehefrau Franziska, geb. Schwarz, zu Essen-Werden geboren. Ich bin evangelischen Bekenntnisses und besitze die deutsche Staatsangehörigkeit.

Meine Schulausbildung erhielt ich zuerst in der Bürgerschule Essen-Unterbredeney, dann im Progymnasium zu Essen-Werden und im Realgymnasium zu Essen-Bredeney, das ich am 10. März 1927 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Sodann studierte ich an der Universität Marburg im Sommersemester 1927 Theologie und wandte mich ab Wintersemester 1927/28 dem Studium der Chemie zu. Mein erstes Verbandsexamen bestand ich am 15. Juni 1931, mein zweites Verbandsexamen am 28. Juli 1933. Nach bestandenem Rigorosum verblieb ich zunächst als Assistent im Chemischen Institut der Universität Marburg und trat am 1. September 1936 in die Dienste der Lurgi, Ges. f. Wärmetechnik, in Frankfurt a. M. ein.

Meinen akademischen Lehrern, den Herren:

v. Auwers, Baars, Bauer, Criegee, Gessner, Grüneisen, Krollpfeiffer, Meerwein, Reiff, Strecker, Thiel, Tomaschek, Weigel, Wittig,

bin ich für meine Ausbildung dankbar.